

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] (1) the film of the network of the mineral matter which has many minute free passage holes inside constituted from mineral matter which has a certain refractive index, and (2) -- the mixture of the photopolymerization nature monomer or the oligomer shut up in said free passage hole, and a photopolymerization initiator -- since -- the film for optical recording whose polymer when it carries out the polymerization of said photopolymerization nature monomer or oligomer is a thing with the refractive index of the value from which the refractive index of said mineral matter differs.

[Claim 2] For said polymer, the refractive index of said mineral matter is film for optical recording according to claim 1 which has a different refractive index 0.01 at least. [Claim 3] Said mixture is film for optical recording according to claim 1 or 2 which contains the solvent or plasticizer for said organometallic compound further.

[Claim 4] Said mineral matter is the film for optical recording given in any 1 term of claims 1-3 which are the things containing at least one sort of oxide chosen from the group which consists of a silicon dioxide, a titanate-acid ghost, a zirconic acid ghost, and aluminum oxide. [Claim 5] (1) A photopolymerization nature monomer or oligomer, (2) photopolymerization initiator, (3) hydrolysis, and the organometallic compound in which a polycondensation is possible, It sets here including the catalyst for promoting hydrolysis of said organometallic compound. (4) -- the solvent for said organometallic compound, (5) water, and (6) -- said organometallic compound The constituent for optical recording film which has a different refractive index from the refractive index which a polymer when said photopolymerization nature monomer or oligomer carries out a polymerization has hydrolysis and when a polycondensation is carried out.

[Claim 6] The aforementioned (1) - (6) component is (1) component. 10 - 80 % of the weight, (2) components 0.05 - 30 % of the weight, (3) components 5 - 90 % of the weight, (4) components 5 - 90 % of the weight, (5) components 5 - 90 % of the weight, and (6) components Constituent for optical recording according to claim 5 contained 0.05 to 30% of the weight.

[Claim 7] For said organometallic compound, the refractive index which a polymer when a polycondensation is carried out and said photopolymerization nature monomer or oligomer carries out [ hydrolysis and ] a polymerization has is a constituent for optical recording according to claim 5 or 6 which has a different refractive index 0.01 at least.

[Claim 8] The constituent for optical recording film according to claim 7 which contains the solvent or plasticizer for said photopolymerization nature monomer or oligomer other than the aforementioned (1) - (6) component further.

[Claim 9] The manufacture approach of the film for optical recording which is made to evaporate a solvent (4) by desiccation and is used as a solid-state-like filmy body after applying said constituent for optical recording given in any 1 term of claims 5-8 on a base material and forming hydrolysis and the film which was made to carry out a polycondensation and was gelled for said organometallic compound.

[Claim 10] The record approach of the light characterized by providing the 1st process which exposes said film for optical recording given in any 1 term of claims 1-4 to the interference fringe obtained by the radiant ray which has a coherency.

[Claim 11] The record approach of a light possessing the 2nd process which irradiates light at homogeneity at the film for optical recording, and heats the film for optical recording after that following said 1st process according to claim 10.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the optical recording approach using the constituent for optical recording especially the constituent for optical recording which can record suitably the volume phase mold hologram which records an interference fringe by the refractive-index modulation, the film for optical recording, and this film.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the hologram classified into the structure to the record principle to an amplitude mold, a phase mold (refractive-index modulation mold) and a surface type, a volume mold, the direction of the illumination light at the time of playback and the diffracted light to a transparency mold (in the case of an opposite direction), a reflective mold (in the case of this direction), etc. is known. Especially as for the diffraction efficiency from which the volume phase mold is most excellent, and is obtained in optical property sides, such as diffraction efficiency, in this, it is proved that a transparency mold and a reflective mold become 100% theoretically. Therefore, not only the display hologram on which a volume phase mold hologram records an image but the application as various optical elements, such as a grating using high diffraction efficiency, optical spectral separation, a substage condenser, and a laser-beam scanning component, is considered. Since especially the volume phase mold hologram of a reflective mold has strong interferential action, its wavelength selection nature is remarkable and it is reproducible by the white light, attention is greatly attracted with the brightness of the image. Furthermore, a part of application to a HUD or laser safety goggles for the aircraft, an automobile, and cars etc. is also put in practical use using the strong wavelength selection nature.

[0003] As a hologram ingredient of a volume phase mold, the photosensitive material and dichromated gelatin (DCG) like silver salt have been used. From the sensibility of a silver salt ingredient being high, since optical properties, such as diffraction efficiency, were excellent, DCG had spread widely until now.

[0004] Now, the so-called photopolymer attracts attention in recent years as silver salt and a volume phase mold hologram ingredient which replaces DCG. Generally a photopolymer is classified into an optical bridge formation mold photopolymer and a photopolymerization mold photopolymer.

[0005] as the former example -- JP,58-114029,A -- said -- the optical organic-functions mold polymer which has the functional group of an optical bridge formation mold is mentioned to intramoleculars, such as 58-211181. In this polymer, optical bridge formation advances according to the optical intensity distribution of an interference fringe, and an interference fringe is recorded as bridge formation distribution. Therefore, by this method, in order to acquire high diffraction efficiency, a back process takes a development.

[0006] moreover -- as the latter example -- JP,53-15152,A -- said -- 60-502125 and JP,2-3081,A -- said -- the combination of the so-called photopolymerization mold monomers, such as 2-3082 and 3-50588, and a binder polymer etc. is mentioned. In this case, the polymerization of a photopolymerization mold monomer advances alternatively according to the optical intensity distribution which the monomer of a photopolymerization mold contains and are formed of interference fringe exposure into a record ingredient, and an interference fringe is recorded according to presentation distribution.

[0007] In addition, the diffraction efficiency of the volume phase mold hologram of a reflective mold is defined by the degree type by Kogelnik.

$\eta = \tanh^2 \left( \frac{\pi n_1 T}{\lambda B \cos \theta_B} \right) \quad (1)$

For diffraction efficiency and  $n_1$ , a refractive-index modulation and  $T$  are [  $\eta$  / the Bragg wavelength and  $\theta_B$  of thickness  $\lambda B$  ] the Bragg angles here. (1) As shown in a formula, in order to enlarge diffraction efficiency, it turns out that it is required to thicken thickness or to enlarge a refractive-index

modulation. However, since a bandwidth and include-angle width of face will become narrow according to increase of interferential action if thickness is thickened, it is necessary to enlarge a refractive-index modulation in the application as which the extensive bandwidth or include-angle region of playback wavelength is required. Conversely, thickness can be made smaller, if it says and a refractive-index modulation can be enlarged.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the above-mentioned conventional constituent ingredient for volume phase mold hologram record had the trouble as shown below, respectively.

[0009] That is, the shelf life of DCG from production of sensitization material to laser exposure is very bad, and needs to adjust it each time. And complicated wet processes, such as development and fixing, are required after interference exposure, and it also has the technical problem that it cannot be said that the hologram recorded further still has enough properties, such as lightfastness and a water resisting property. These technical problems have been serious failures to the application in respect of real production of DCG.

[0010] Moreover, although the silver salt ingredient has engine performance sufficient as a hologram ingredient in respect of the sensibility, decline in that difficulty is in record of the interference fringe which has quantity resolution, i.e., the frequency between altitude, for silver corpuscular character, and transmission is a problem, and in order to make it a phase mold hologram, when a breeching is perform, it is say that a problem arises in lightfastness. And important and indispensable complicated wet processes, such as development and fixing, are required after interference exposure like DCG.

[0011] A photopolymer is being developed in recent years as what cancels the fault of the above conventional volume phase mold hologram ingredients. Generally the shelf life of a photopolymer at the time of non-laser exposure is good, and since it does not have corpuscular character, resolution is also essentially satisfactory. Moreover, it is said that lightfastness, a water resisting property, etc. can be improved by selection of various presentations, and the problem at the time of after [ record ] use is also being solved.

[0012] As mentioned above, in order to make an optical bridge formation mold photopolymer into a phase mold hologram, a complicated wet process is usually needed like DCG or a silver salt ingredient after interference exposure. Moreover, when enlarging especially a refractive-index difference also in a photopolymerization mold photopolymer, a wet process may be performed after interference exposure.

[0013] The polymerization of a photopolymerization mold monomer advances alternatively according to the optical intensity distribution which the so-called combination of a photopolymerization mold monomer and a binder polymer is proposed as a photopolymer which conquered the above conventional technical problems, a wet development, the lightfastness after record, a resistance to environment, etc., and the monomer of a photopolymerization mold contains in the record ingredient in this case, and are formed of interference fringe exposure, and an interference fringe is recorded according to presentation distribution. Especially, JP,3-50588,A etc. limits the fluorine content polymer of a low refractive index rather than before as a binder to the monomer of a high refractive index being conscious of acquiring high diffraction efficiency in a reflective mold phase hologram.

[0014] However, in the volume phase hologram, it is not concerned with a transparency mold and a reflective mold, but in order to desire not only the ease of carrying out of hologram records with last thing, such as the viewpoint of the application application expansion to wet process needlessness, but high thermal resistance and a resistance to environment and for a high optical property to realize it, development of radically different new hologram writing materials from the former is expected recently.

[0015] This invention conquers the technical problem of the above-mentioned conventional technique, shows an optical property, high sensitivity, etc. which were [ permeability / high diffraction efficiency, high resolution, / high ] excellent, and offers the constituent for optical recording which can produce the volume phase mold hologram which has the resistance to environment excellent in coincidence, and endurance, especially the volume phase mold hologram of the reflective mold with which the application attracts attention in recent years in an easy process, and its record approach.

[0016]

[Means for Solving the Problem] the organometallic compound in which the (1) photopolymerization nature monomer or oligomer, (2) photopolymerization initiator, (3) hydrolysis, and polycondensation of this invention are possible, the solvent for said organometallic compound and (4) (5) water, and (6) -- it is a constituent for optical recording including the catalyst for promoting hydrolysis of said organometallic compound.

[0017] As a photopolymerization nature monomer in this invention, the monomer containing at least one

radical in which polymerizations, such as an acryloyl radical, a methacryloyl radical, a vinyl group, and an allyl group, are possible can use it for intramolecular suitably. As the example, TETORO hydronalium furfuryl acrylate, ethyl carbitol acrylate, Dicyclopentenyl oxy-ethyl acrylate, phenyl carbitol acrylate, Nonylphenoxyethyl acrylate, 2-hydroxy-3-phenoxypropylacrylate, omega-hydroxy hexanoyloxy ethyl acrylate, acryloyloxyethyl succinate, Acryloyl OKIE chill succinate, acryloyloxyethyl phthalate, Phenyl acrylate, naphthyl acrylate, TORIBUROMO phenyl acrylate, Phenoxy ethyl acrylate, TORIBUROMO phenoxy ethyl acrylate, A benzyl acrylate, p-BUROMO benzyl acrylate, 2, and 2-bis(4-meta-chestnut ROKISHI ethoxy -3, 5-dibromo phenyl) propane, Isobornyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, laurylacrylate, The methacrylate corresponding to these monofunctional nature acrylate to monofunctional nature acrylate lists, such as 2, 2, 3, and 3-tetrafluoropropylacrylate; 1,6-hexanediol diacrylate, Butanediol diacrylate, EO conversion tetrabromobisphenol A diacrylate, A pentaerythritol thoria chestnut rate, trimethylolpropane triacrylate, The methacrylate corresponding to these polyfunctional acrylate to polyfunctional acrylate lists, such as bisphenol A diacrylate; Styrene, p-chloro styrene, a divinylbenzene, vinyl acetate, acrylonitrile, Vinyl compound; and diethylene-glycol bisallyl carbonate, such as N-vinyl pyrrolidone, vinyl naphthalene, and N-vinylcarbazole, Allyl compounds, such as triallyl isocyanurate, JIARIRI DIN pentaerythritol, diallyl phthalate, and diallyl isophthalate, etc. are mentioned (mixture is included).

[0018] Although the methacrylate corresponding to polyfunctional oligo acrylate and these acrylate, such as urethane acrylate oligomer, epoxy acrylate oligomer, ester acrylate oligomer, polyol polyacrylate, denaturation polyol polyacrylate, and polyacrylate of an isocyanuric acid frame, is mentioned besides the oligomer of the above-mentioned photopolymerization nature monomer as an example of the photopolymerization nature oligomer used by this invention (mixture is included), it is not limited to this.

[0019] What is generated by the addition reaction of the poly isocyanate, 2-hydroxyalkyl (meta) acrylate, and polyol as polyurethane acrylate oligomer is illustrated. Here, as poly isocyanate, toluene diisocyanate, isophorone diisocyanate, trimethyl hexamethylene di-isocyanate, hexamethylene di-isocyanate, etc. are mentioned. Moreover, as polyol, polyether polyols, such as a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, and a polytetramethylene glycol, polyester polyol, polycarbonate polyol, polysiloxane polyol, etc. are mentioned.

[0020] As an organometallic compound in which the hydrolysis and the polycondensation which are used by this invention are possible, the thing containing at least one sort in an organic silicon compound, an organic titanium compound, an organic zirconium compound, and an organoaluminium compound is desirable, and the metal alkoxide which has especially an alkoxyl group is desirable. Specifically, methoxides, such as silicon, titanium, a zirconium, and aluminum, ethoxide, propoxide, butoxide, etc. are used by the simple substance or the mixture. Organoaluminium compounds, such as organic zirconium compound; aluminum ethoxide, such as organic titanium compound; zirconium methoxides, such as organic silicon compound; titanium isopropoxide, such as a tetra-ethoxy silane, a tetramethoxy silane, and tetra-butoxysilane, and titanium butoxide, and zirconium butoxide, and aluminum butoxide, etc. are mentioned as the example. Moreover, you may embellish with the compound which has the functional group in which other organic monomers and a polymerization are possible like the compound which has the organic section in side chains, such as dimethylsiloxane, an amino silane, and poly dimethylsiloxane of a silanol end, or vinylsilane, an acrylic silane, and an epoxy silane organically.

[0021] In addition, metal inorganic compounds, such as carboxylate, such as metal acetylacetonate, acetate, and an oxalate, and a nitrate, a chloride, and an oxysalt ghost, may be used besides the above-mentioned metal alkoxide.

[0022] An inorganic network is formed from a sol and the above-mentioned organometallic compound serves as gel as it hydrolyzes in a solution and a polycondensation progresses. If heating-at-high-temperature processing of this gel is carried out, a metallic-oxide solid-state can be created.

[0023] Moreover, the catalyst for promoting a solvent, water, and said hydrolysis for the organometallic compound in which the hydrolysis and the polycondensation which are used by this invention are possible, hydrolysis and in order to carry out a polycondensation is required. As a solvent which should dissolve this organic metal compound, alcohols, such as a methanol, ethanol, propanol, and a butanol, are the most desirable. Moreover, as the above-mentioned catalyst, bases, such as acids, such as a hydrochloric acid, an acetic acid, a sulfuric acid, and a nitric acid, and ammonia, are used.

[0024] The above-mentioned organometallic compound's differing from hydrolysis and the refractive index obtained by carrying out a condensation reaction and the difference of this refractive index have so desirable that it is large the refractive index of a polymer when it carries out the polymerization of an above-mentioned photopolymerization nature monomer or oligomer. It is required for both difference to be at least

0.01 preferably, and it is necessary to choose the combination of a photopolymerization nature monomer or oligomer, and an organometallic compound so that the difference of such a refractive index may arise. The difference of this refractive index is big, for example, if 0.03 or more combination is chosen, a big refractive-index modulation important for a volume phase mold hologram can be obtained. If it follows, for example, the inorganic network is formed from SiO<sub>2</sub> of a low refractive index, the monomer of a high refractive index will be used as a photopolymerization nature monomer. It is important to, use the monomer of a low refractive index relatively as a photopolymerization nature monomer on the other hand, if formed from TiO<sub>2</sub> of a high refractive index. As a concrete example of the desirable above-mentioned combination, 2-hydroxy-3-phenoxypropylacrylate (the refractive index of the polymer when carrying out a polymerization = 1.555), a tetra-ethoxy silane (hydrolysis, the refractive index obtained by carrying out a condensation reaction and finally carrying out densification = 1.46) and trimethylolpropane triacrylate (refractive index = 1.519), titanium propoxide (refractive index = 2.40), etc. are mentioned.

[0025] In order to carry out the polymerization of an above-mentioned photopolymerization nature monomer or oligomer efficiently, it is necessary to add a photopolymerization initiator to this. The compound shown below as a photopolymerization initiator of this invention is mentioned. For example, 2, 3-bornane dione (camphor quinone) 2, 2, 5, and 5, - tetramethyl tetrahydro - Annular cis--alpha-dicarbonyl compounds, such as 3 and 4-furan acid (imidazoletrione), Benzophenones, such as 3, 3', 4, and a 4'-tetrapod-(tert-butyl peroxide carbonyl) benzophenone, Diacetyl, benzyl, a MIHIRAZU ketone, a diethoxy acetophenone, Ketones, such as 2-hydroxy 2-methylpropiohenone and 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone Peroxides, such as benzoyl peroxide and di-t-butyl peroxide, Aromatic carboxylic acid, such as azo compounds, such as allyl compound diazonium salt, and N-phenylglycine, Xanthenes, such as 2-chloro thioxan ton, 2, and 4-diethyl thioxan ton Diaryl iodonium salt, triaryl sulfonium salt, triphenyl alkyl way acid chloride, An iron allene complex, bis-imidazole derivatives, the Pori halogenated compound, phenyl iso oxazolone, benzoin ethyl ether, benzyl dimethyl ketal, etc. are mentioned (mixture is included). Furthermore, amines, thiols, p-toluenesulfonic acid, etc. are mentioned as an assistant.

[0026] The constituent for optical recording of this invention expresses with a principal component. The sum total of a photopolymerization nature monomer or oligomer 10 - 80 % of the weight, a photopolymerization initiator 0.05 - 30 % of the weight, said organometallic compound The solvent for 5 - 90 % of the weight, and said organometallic compound 5 - 90 % of the weight, water 5 - 90 % of the weight, and said catalyst It is desirable to contain 0.05 - 30 % of the weight. The above-mentioned photopolymerization nature monomer or diffraction efficiency with the sum total of oligomer expensive at less than 10 % of the weight or 80 % of the weight or more becomes is hard to be acquired. If the above-mentioned organometallic compound exceeds less than 5 % of the weight or 90 % of the weight similarly, high diffraction efficiency will not be acquired.

[0027] A photosensitizer can be contained and it can make 0.01 - 10 % of the weight contain [ constituent / this ] a plasticizer 0.01 to 10% of the weight if needed, respectively.

[0028] The photopolymerization nature monomer or oligomer to be used is a solid-state, or to have high viscosity, the solvent for dissolving it is required. However, since isopropyl alcohol is also the solvent of 2-hydroxy-3-phenoxy hexyl acrylate (solid photopolymerization nature monomer) while being the solvent of a tetra-ethoxy silane (organometallic compound in which hydrolysis and a polycondensation are possible) when dissolving in the solvent for the organometallic compound which a photopolymerization nature monomer or oligomer described previously for example, as for the isopropyl alcohol which is a solvent for said organometallic compound, the solvent for a photopolymerization nature monomer or oligomer can be made to serve a double purpose.

[0029] Moreover, organic qualification of the inorganic network is carried out by dimethylsiloxane, the amino silane and the poly dimethylsiloxane of a silanol end, gamma-methacryloxypropyl triethoxysilane, and gamma-guru SHIJIROKISHI propyl triethoxysilane as the organometallic compound in which hydrolysis and a condensation reaction are possible, for example, a silicon system compound, and it does not matter as organic inorganic complex. That is, the brittleness which introduces an organic radical for dimethylsiloxane and poly dimethylsiloxane all over a siloxane inorganic network combining the above-mentioned hydrolysis and the organometallic compound in which a polycondensation is possible, for example, a tetra-ethoxy silane, among the above-mentioned compounds, and is made to give flexibility, and the optical recording film has can also be softened.

[0030] A plasticizer can be added to the constituent for optical recording of this invention. A plasticizer is for giving plasticity to the photopolymerization mold monomer in the constituent for optical recording (or oligomer), and can mention triethylene glycol dicaprylate, triethylene glycol diacetate, triethylene glycol

dipropionate, a glyceryl TORIBUCHI rate, tetraethylene glycol JIHEPUTANOETO, a diethyl reed peat, diethyl sebacate, tributyl phosphate, etc. as an example of a plasticizer.

[0031] Furthermore, a sensitizer like coloring matter can be added to the constituent for optical recording of this invention. Although the compound shown below as coloring matter used is mentioned, it is not limited to this. For example, it is the compound which has extinction in light (mixture is included) regions, such as a methylene blue, an acridine orange, thioflavine, a keto coumarin, Erythrosine C, eosine Y, merocyanine, a phthalocyanine, and a porphyrin.

[0032] Moreover, it is very useful when adding the additive of a leveling agent and others in addition to the above-mentioned component also actually provides as a film for optical recording to the constituent for optical recording of this invention.

[0033] Next, the principle of this invention is described.

[0034] The photopolymerization nature monomer or oligomer which contained additives, such as a photosensitizer and a plasticizer, in the constant-rate \*\*\*\* organometallic compound solution a photopolymerization initiator and if needed is added, the acid or base which is a solvent, water, and a catalyst is stirred, and it mixes. Coating of the solution mixed by homogeneity is carried out by various approaches on a substrate, and a filmy body is obtained. Although it is the filmy body which consists of a viscous liquid in this phase, hydrolysis of an organometallic compound and a polycondensation advance, an inorganic network is formed, and it changes from a sol to gel as time amount passes after coating. Furthermore, by advancing a forced drying or an air drying, volatile components contained all over the inorganic network, such as a solvent and water, evaporate, and solid-state-like the film for optical recording (filmy body) is obtained as a result. In this process, although the pore (opening) which was mutually open for free passage is formed in an inorganic network, since liquid-like a photopolymerization nature monomer or oligomer exists in coincidence in this invention, pore is filled one by one by these and contraction of the big network which is usually generated in a sol gel process for this reason is not generated substantially. A photopolymerization nature monomer or oligomer will be distributed all over the inorganic network currently finally formed over the whole filmy body. Although the specific surface area of the film to which a uniform light was irradiated, was photopolymerized on the film of this condition, and the polymerization of a monomer or the oligomer was carried out was measured with the BET adsorption method, specific surface area was zero substantially. In addition, although close [ of a photopolymerization nature monomer or an oligomer monomer ] made the film similarly using the constituent which is not and measured this as an example of a comparison, since it was 420m<sup>2</sup>/g in this case, it is shown that most pores formed during the sol gel reaction substantially [ the inorganic network made by this invention ] are altogether filled with a photopolymerization nature monomer or oligomer.

[0035] Moreover, in this invention, if it sets up so that the field of the organic part which fills the above-mentioned pore may not become larger than wavelength order, even if both refractive indexes differ, there will be little dispersion and it will serve as transparence substantially.

[0036] Although a photopolymerization nature monomer or oligomer is held all over the inorganic network formed in the whole film in the manufactured original film for optical recording at homogeneity, in order to perform optical recording, a polymerization is alternatively started by the optical intensity distribution inside the film for optical recording by exposure of the interference fringe formed of two-beam-interference exposure of laser etc. That is, since a polymerization starts, it swerves and takes in a part with strong optical reinforcement and a monomer is consumed, a monomer is supplied to a part with strong optical reinforcement from a part with the optical weak reinforcement which adjoined, and a polymerization is promoted further. In this case, a part of inorganic network where optical reinforcement existed in the strong part from the first It extrudes with the polymer to which the volume became large by the monomer to which optical reinforcement was supplied from the weak part. The polymer rich field as for which optical reinforcement will move or shift to a weak adjacent part, and the photopolymerization nature monomer (or oligomer) whose optical reinforcement is finally a strong part carried out the polymerization, It is relatively classified into an inorganic network rich field, and it is thought [ whose it is a part with optical weak reinforcement conversely ] that a big presentation difference arises between both the field. As the difference of the refractive index  $N_p$  of a polymer and the refractive index  $N_m$  (refractive index which the mineral matter which hydrolyzed and carried out the polycondensation and was able to do said organometallic compound has) of an inorganic network in which the photopolymerization nature monomer (or oligomer) carried out the polymerization at this time is large, it becomes more possible to balance a presentation difference and to give a big refractive-index difference.

[0037] The record ingredient for light in this invention has the advantage which is expressed below



compared with the photopolymerization mold photopolymer type thing using the thermoplastic polymer binder of the conventional solvent fusibility.

[0038] In the first place, increase of a refractive-index modulation is mentioned. In the case of an organic binder, a limitation is in the refractive index of a polymer, and 1.6 sets are considered to actually consider the upper service condition also with whether it is a limitation. On the other hand, since very high refractive indexes, such as 2.2-2.4, are also obtained when densification is carried out using a titania, a zirconia, etc. in the case of an inorganic network, the material for optical recording which has a still bigger refractive-index difference is also obtained. Of course, the silica of a refractive index 1.46 and the combination of a high refractive-index monomer are conversely sufficient.

[0039] Since the film for optical recording or optical recording film of this invention finally obtained has changed to the second from very micro organic inorganic complex structure, as compared with the conventional article polymer type [ all ], high thermal resistance, a resistance to environment, a mechanical property, etc. are acquired. Moreover, when an inorganic network is a silica, an adhesive property with a glass substrate improves by silanol association.

[0040] Since the interference fringe which has detailed spacing is recorded in case optical recording is actually carried out, it is necessary to take care that the whole exposure optical system is carried on a vibrationproofing base, and careful cautions are carried out to vibration, fluctuation of air, etc., and the film for optical recording itself does not move in process of interference fringe record.

[0041] After it applies said constituent liquefied object for optical recording on a base material as mentioned above and an organometallic compound gels hydrolysis and by carrying out a condensation reaction in this invention, a solvent etc. is made to evaporate by desiccation and it considers as a solid-state-like filmy body. Since the inorganic network is maintaining the shape of a solid-state at this time, there is no possibility that it may be displaced relatively to a base material in process of interference fringe record. Moreover, since it is a solid-state-like, the thickness which has serious effect for the optical property of record light can be specified correctly, and the upper handling nature also actually improves.

[0042] In this invention, by using an inorganic network, the curing shrinkage at the time of interference fringe record of an optical ingredient can be reduced as much as possible, and the effectiveness that an interference fringe is faithfully recordable is done so. That is, fundamentally, since the constituent for optical recording of this invention belongs to the ingredient of a photopolymerization mold, it is surely accompanied by curing shrinkage before and after interference fringe record. If this curing shrinkage is large, it is difficult to record an interference fringe faithfully too, and since the serious bad influence for the optical property of light especially diffraction efficiency, playback wavelength, etc. is done, it is necessary to make the rate of curing shrinkage small as much as possible. Since record of a very fine interference fringe is especially required in the volume phase mold optical recording of a reflective mold as compared with record of a transparency mold, contraction of the record ingredient under exposure etc. must be avoided as much as possible. If the refractive-index difference made by the alternative polymerization of the above-mentioned photopolymerization nature monomer (or oligomer) is not faithfully recorded to the fine interference fringe, either, half-value width of diffraction efficiency and playback wavelength etc. cannot be obtained near the theoretical value by the phase mold hologram, especially the reflective mold hologram.

[0043] In this invention, by using the inorganic network obtained from the organometallic compound solution using the sol gel process, the curing shrinkage at the time of interference fringe record of a hologram ingredient can be reduced as much as possible like the photopolymer for hologram record using a binder, and an interference fringe can be recorded faithfully. Therefore, it became possible to obtain mostly the half-value width of the important optical property of a hologram, diffraction efficiency, and playback wavelength etc. as a theoretical value. This effectiveness brings about remarkable effectiveness especially in the reflective mold hologram of which very fine interference fringe record is required.

[0044] It is desirable that a solvent remains to some extent in hologram record film. If a solvent disappears completely, the diffraction efficiency of the optical recording film obtained by carrying out laser exposure will become quite low. It is thought that this reason is because the viscosity of the monomer by which supply migration of the optical reinforcement should be carried out from a weak part to a strong part becomes high and it becomes inadequate that supplying the optical reinforcement which the polymerization was alternatively started by the optical intensity distribution inside the film for optical recording, and adjoined. Therefore, existence of a certain amount of [ such phase separation ] solvent to a request \*\*\*\*\* sake is required. However, if the plasticizer of a high-boiling point is beforehand added in the constituent for optical recording, the effectiveness like lubricant is shown to phase separation like a solvent, and even if it performs reduced pressure drying to which a solvent disappears nearly completely, since a

plasticizer remains, the optical recording film which has high diffraction efficiency is obtained.

[0045] Next, how to record light using the constituent for optical recording of this invention is explained. In order to prepare material for optical recording, photopolymerization nature oligomer, a monomer, a photopolymerization initiator, and a photosensitizer are dissolved into the acid used as a sol gel start solution, i.e., water, a solvent, and a catalyst, and the organometallic compound solution containing a base, but if required, the solvent (such mixture is included) of a methanol, ethanol, isopropanol, toluene, dioxane, chloroform, dichloromethane, a methylene chloride, a tetrahydrofuran, and others will be used, for example. The amount of these solvents used is usually the 10 - 1000 weight section to the principal component 100 weight section (except for a solvent) of the constituent for optical recording.

[0046] Then, after adding the constituent for optical recording of other this inventions by the above presentation ratios, coating is performed for this liquefied object using the various methods of application on smooth front faces, such as a glass plate and a resin film. As the coating approach, various approaches, such as an approach which used the doctor blade and the applicator in addition to the spin coat, the DIP coat, the flow coat (curtain coat), etc., are applicable.

[0047] The evaporation [ solvent / which was used when required and dissolving further a condition, the solvent contained in the sol gel start solution, photopolymerization nature oligomer, or a monomer under a reduced pressure condition ] out of the paint film of the above-mentioned sensitive material then, a room temperature or warming -- Removal obtains solid-state-like the film for optical recording with which photopolymerization nature oligomer, the monomer, the photopolymerization initiator, the photosensitizer, etc. were incorporated all over the inorganic network formed by the sol gel process in the condition of having been covered on the smooth front face. The thickness after desiccation of the film film for optical recording is usually 1-50 micrometers. Then, a transparent resin film or a transparent glass plate is covered on the front face of the obtained film for optical recording using a suitable approach to the radiant ray which has the coherency exposed at degree process. This is for preventing adhesion of dust, a foreign matter, etc., in order that this constituent may prevent the polymerization inhibitory action by oxygen, since a polymerization advances by the radical polymerization.

[0048] Next, the interference fringe obtained by the radiant ray which has a coherency is made to expose the film for optical recording with which the above was covered. The well-known approach that generally the laser light source is used for this process (the 1st process) as the coherent light source is used. As the approach of interference exposure, it can carry out using the conventional optical exposure optical system. Usually, this approach is called the two-beam-interference exposing method. The laser beam oscillated from a laser oscillation machine is divided into two parallel light or the diffused light using a beam splitter, a beam expander, a collimator lens, etc. And incidence is carried out to material for optical recording by making the flux of light of one of these into a reference beam. The flux of light of another side is irradiated by the body when recording for example, a body image, and incidence is carried out to material for optical recording by making the reflected light from there into body light. At this time, a reference beam and body light form an interference fringe, and that interference fringe is recorded on a hologram record ingredient. In addition, when it has arranged so that both flux of lights may be irradiated from the same direction, a transparency mold hologram is recorded, and when it has arranged so that it may irradiate from an opposite direction, a reflective mold hologram is recorded. Although the irradiation time of the radiant ray which has a coherency for making an interference fringe expose changes with the reinforcement of the radiant ray, record area, and others, it is usually 0.1 seconds - 30 minutes, and it is exposed so that total light exposure may become 0.1 - 1000 mJ/cm<sup>2</sup>.

[0049] In this invention, a hologram is recordable only at the 1st process which exposes the above-mentioned constituent for hologram record to the interference fringe obtained by the radiant ray which has a coherency. However, the polymerization of the photopolymerization nature oligomer of the non-polymerization which remains in this record ingredient for light at the 1st process of the above, next the 1st process, and a monomer is completed, and it is desirable to pass through the 2nd process which deactivates photosensitizers, such as an unreacted photopolymerization initiator and coloring matter.

[0050] This process can be performed by performing the uniform optical exposure which contains a polymerization or the wavelength which can react to the constituent for optical recording after interference exposure. Since especially in the case of a reflective mold hologram the diffraction efficiency of a record hologram increases so that clearly from the theoretical formula of the aforementioned (1) formula, since the polymerization of the non-polymerization oligomer in an optical ingredient and a monomer is promoted by this homogeneity light exposure and a refractive-index difference increases as compared with the case of only the 1st process by it, it is desirable. Furthermore, according to the 2nd process, a photopolymerization



initiator and a photosensitizer can also be made inactive and, thereby, the endurance of a recording film, i.e., thermal resistance, moisture resistance, etc. improve. The optical exposure of this 2nd process is performed so that total light exposure may usually become about ten to 10000 mJ/cm<sup>2</sup>.

[0051] moreover, the above instead of the optical exposure with the above uniform as the 2nd process -- subsequently heat-treatment more than 60-degreeC may be carried out to a uniform optical exposure to the constituent film for optical recording after interference exposure. Since phase separation was promoted, the polymerization of the non-polymerization oligomer in material for optical recording and a monomer was completed, the refractive-index difference increased upwards by this heat-treatment, and it is fixed and a solvent is evaporated, as mentioned above, the diffraction efficiency of record light increases further, and the endurance of a recording film, i.e., thermal resistance, its moisture resistance, etc. improve. The above-mentioned heating conditions are usually 1 minute - 4 hours at 60-200 degrees C.

[0052]

[Effect of the Invention] If the record approach of this invention is applied to the constituent for hologram record by this invention, the complicated wet process after interference exposure is not needed, but the volume phase mold hologram which shows the optical property which was [ permeability / high diffraction efficiency, high resolution, / high ] excellent in low thickness with simple dry-type after treatment and the outstanding lightfastness, thermal resistance, a resistance to environment, etc. can be obtained. In case especially the constituent for optical recording and its record approach of this invention record the volume phase mold hologram of the reflective mold with which the application attracts attention in recent years, they are useful.

[0053] Furthermore, since a refractive-index modulation can be enlarged according to this invention, the extensive bandwidth of high diffraction efficiency and playback wavelength is realizable for coincidence. And if it expands by using an organic solvent for the interlayer spacing of an interference fringe, and making record film swell after record and is made ununiformity structure, since the formation of long wavelength of playback wavelength and band width expansion of playback wavelength are possible, it is useful also as an aperture for construction and cars as heat ray reflective film.

[0054]

[Example] Hereafter, although the example of this invention is given and explained, this invention is not limited to these examples.

[0055] In addition, a transparency mold and reflective mold Jolo Fulham (diffraction grating) were produced using the exposure optical system it is indicated to drawing 1 and drawing 2 that can grasp the potential of an ingredient simple in the example shown below.

[0056] Drawing 1 shows the optical system which records a transparency mold hologram (diffraction grating). Ar ion laser 1 -- comprehensive output; -- they are 4W and wavelength; 514.5nm. For a spatial filter and 4, as for beam-splitter, 6, and 6', a collimator lens and 5 are [ 2 / a shutter and 3 / a mirror and 7 ] record ingredients. In this case, the spatial frequency (fringe spacing) of the interference fringe generated changes with the incident angles theta of the flux of light over the record material 7.

[0057] Moreover, drawing 2 shows the optical system which records a reflective mold hologram (diffraction grating). In this case, a mirror 9 is installed in the flesh side of 7 of a hologram record ingredient, and the interference fringe formed of the parallel flux of light acquired with the collimator lens 4 and the reflected light reflected by the mirror is recorded. At this time, refractive-index adjustment liquid (xylene) 8 was used between substrate glass and the mirror installed in a flesh side.

<Explanation of the compound shown below> TEOS : Tetra-ethoxy silane PDMS : Poly dimethylsiloxane THF : Tetrahydrofuran i-PA : Isopropyl alcohol HCl : 12-N hydrochloric-acid Ti(PO)<sub>4</sub> : -- titanac-acid isopropyl M5700:2-hydroxy-3-phenoxypropylacrylate TMPTA : -- trimethylolpropane triacrylate TMPTA-EO6:TMPTA ethyleneoxide 6 unit addition product BPhA : TORIBUROMO phenyl acrylate POA : Phenoxy ethyl acrylate BTTB : 3, 3', 4, 4'-tetrapod - (tert-butyl peroxide carbonyl) Benzophenone (the Nippon Oil & Fats make, 50% of purity)

KCD : 3 and 3'-carbonyl screw (7-diethylamino coumarin)

(Made in a Japanese sensitizing dye lab) an example 1 -- the organometallic compound solution was first prepared on condition that the following.

<A solution 1> ----- TEOS: 45gPDMS(s): 5gTHF(s) 10 cci-PA 15 cc ---  
----- <A solution 2> ----- i-PA 20ccH  
(s)2O 7.8ccHCl3.6cc -----

After preparing and stirring a solution 1 and a solution 2 separately, stirring the solution 2 which is the catalyst of a sol gel reaction (hydrolysis, polycondensation) in a solution 1, it was dropped and, in addition, the uniform solution was obtained. Then,

this solution was \*\*\*\*(ed) for 30 minutes at 80 degrees C, and the uniform organometallic compound solution (start solution) was obtained.

[0058] next, the photopolymerization initiator of the following presentations and the solution 3 of the photopolymerization monomer constituent containing coloring matter -- the above-mentioned start solution -- receiving -- a weight ratio -- 20 -- it introduced 25 or 33% of the weight, and three kinds of hologram record constituents of a uniform solution condition were obtained after stirring mixing. In addition, after dissolving in the methylene chloride and the methanol, BTTB and keto coumarin system coloring matter were beforehand introduced into the photopolymerization monomer, and had become a uniform monomer solution.

<A solution 3> ----- TMPTA-EO6 4.75gTMPTA(s) 0.25gBTTB(s) 1.00g keto coumarin system coloring matter 0.05g methylene chloride / methanol (= 95/5 % of the weight) 2.00g ----- The applicator was used and coated with the bottom of the lamp for dark rooms on the 300x150x2mm glass substrate after mixing, three kinds of constituents finally obtained were put for about 10 hours, the solvent (a methylene chloride and methanol) was fully volatilized, and the sensitization layer whose thickness is about 10 micrometers was obtained. Then, the covering film of polyethylene terephthalate with a thickness of 100 micrometers was made to adhere on the above-mentioned sensitization layer, it cut in magnitude of 60x60mm, and the sensitization material (optical recording film) which consists of a layered product of a glass substrate-sensitization layer-polyethylene terephthalate film was obtained.

[0059] Next, the 514.5nm light oscillated from Ar ion laser 1 in optical system as shown in drawing 1 was divided into the parallel light of the 2 flux of lights by the collimator lens 4, and the beam splitter 5, and to the above-mentioned sensitization material (layered product of a glass substrate-sensitization layer-polyethylene terephthalate film), at the include angle theta, incidence was carried out and it exposed. In addition, the values of an include angle theta were 5 degrees, 14 degrees, and 42 degrees, respectively.

[0060] Heat-treatment was performed for sensitization material at complete exposure and 100 degrees C from the distance of 3cm after interference exposure for 2 hours for about 20 minutes using the fluorescent lamp of 30W, the polymerization of non-polymerization oligomer and a monomer was completed, and it fixed.

[0061] When the transparency mold hologram (diffraction grating) was recorded on three kinds of record ingredients of each using the interference fringe which has 200 and 500 or 1300 spatial frequency/mm as mentioned above, in any case, it was recorded good. inside -- a monomer constituent -- 25wt(s)% -- by the introduced system, the bright diffracted light was observed especially. In addition, presentation [ which ] is 30-50 mJ/cm<sup>2</sup>, and, as for exposure sensibility, showed high sensibility.

[0062] When carrying out incidence of the laser beam to this transparency mold hologram, in the case of the transparency mold hologram which has 1000 spatial frequency/mm the diffracted light is observed as theoretical and especially the Bragg diffraction is shown clearly for each hologram, the bright primary diffracted light was observed. The diffraction efficiency at this time was about 35% about the system which introduced the 25wt% monomer.

[0063] the photopolymerization monomer constituent and solution 4 which contain the photopolymerization initiator of the following presentations, and coloring matter to the start solution which consists of an organometallic compound solution shown in example 2 example 1 -- the above-mentioned start solution -- receiving -- a weight ratio -- 20, 25, and 33wt% -- it introduced and three kinds of hologram record constituents of a uniform solution condition were obtained after stirring mixing.

<A solution 4> ----- M5700 4.75gTMPTA(s) 0.25gBTTB(s) (the Nippon Oil & Fats make, 50% of purity) 1.00g keto coumarin system coloring matter 0.05g methylene chloride / methanol = 95/5wt% 2.00g ----- The constituent finally obtained is produced as a sensitive film of about 8-micrometer thickness like an example 1. When the transparency mold hologram (diffraction grating) which has 200 and 500 or 1000 spatial frequency/mm was recorded into three kinds of record ingredients at each, in any case, it was recorded good like the case of an example 1. [0064] When carrying out incidence of the laser beam to this transparency mold hologram, the diffracted light with each hologram bright as theoretical was observed, and the primary diffracted light also with mm very bright in 1000 [ / ] especially the Bragg diffraction is shown clearly in the case of a transparency mold hologram was observed.

[0065] Although the brightness of the diffracted light was one or more examples, since the refractive-index modulation with it was obtained, this is considered. [ the higher therefore refractive index of the used photopolymerization monomer and ] [ bigger ] In addition, even if it heat-treated the transmission grating

obtained by this example at 300 degrees C for 2 hours, the function of a diffraction grating was not lost but showed high thermal resistance. As an example of a comparison, although the hologram of a total organic presentation was also processed to coincidence, the function of a diffraction grating had disappeared completely [ here ].

[0066] By this example, record of a reflective mold hologram was tried using the recording film obtained in the example 3 example 2. The exposure approach is as being shown in drawing 2 . That is, the mirror 9 was installed in the flesh side of the above-mentioned sensitization material (layered product of a glass substrate-sensitization layer-polyethylene terephthalate film) through refractive-index adjustment liquid (xylene) 8, and the interference fringe formed of the parallel flux of light acquired with the collimator lens 4 and the reflected light reflected by the mirror was recorded.

[0067] After the above-mentioned interference exposure, although complete exposure and heat-treatment were performed, diffraction efficiency increased for every process and a maximum of 43% of value was acquired after 200-degree-C heat-treatment. This result is shown in the following tables. In addition, the exposure sensibility required at this time was also 30-50 mJ/cm<sup>2</sup> and high sensibility.

----- Each process Diffraction efficiency (%)

----- After interference exposure After 10.0 complete exposure 21.1 heat-treatment 100 degreeC-2hr 25.9200 degreeC-2hr 43.0 ----- The organometallic compound solution was adjusted on four or less-example conditions.

<A solution 5> ----- Ti(OPr) 4: 20 gi-PA 20 cc<solution 6> i-PA 40ccH(s) 2O 0.5ccHCl(s) Two cc ----- After stirring a solution 5 and a solution 6 separately, stirring the solution 6 which is the catalyst of a sol gel reaction (hydrolysis, polycondensation) in a solution 5, it was dropped and, in addition, the uniform solution was obtained. Since the alkoxide of titanium tended [ very ] to have received hydrolysis, the start solution was obtained without \*\*\*\*(ing) in this case.

[0068] The photopolymerization monomer constituent containing the photopolymerization initiator of the following presentations and coloring matter was introduced into this start solution 1/2 by the weight ratio to the start solution. The uniform solution which dissolved completely was obtained after stirring mixing. In addition, after dissolving in the methylene chloride and the methanol, BTTB and keto coumarin system coloring matter were beforehand introduced into the photopolymerization monomer, and had become a uniform monomer solution.

----- M5700 3gBTTB(s) (Nippon Oil & Fats) 0.4g keto coumarin system coloring matter 0.01g methylene chloride 1.5g methanol 0.5g ----- The constituent finally obtained was exposed by the same approach as an example 1, and the transmission grating was produced. In this case, in the case of 1000 spatial frequency/mm, it is after complete exposure, about 35% of diffraction efficiency was acquired, and about 40% of diffraction efficiency was acquired after the heat-treatment which is 100 more degrees C and 1 hour.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

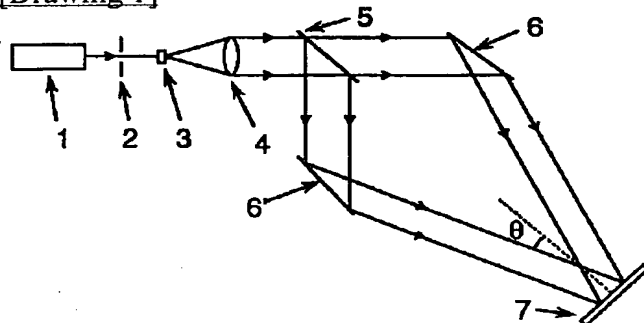
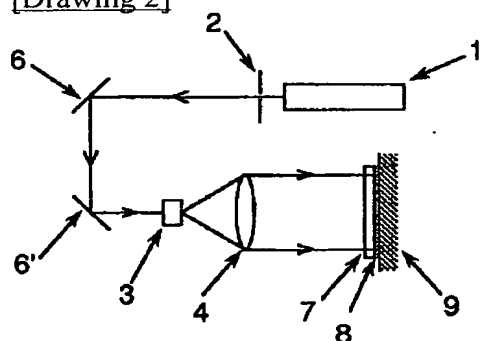
JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DRAWINGS**

---

[Drawing 1][Drawing 2]

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B 2)

(11) 特許番号

第 2 9 5 3 2 0 0 号

(45) 発行日 平成11年 (1999) 9月27日

(24) 登録日 平成11年 (1999) 7月16日

(51) Int. Cl. °  
G 0 3 F 7/004 5 2 1  
5 0 3  
7/028  
G 0 3 H 1/02  
G 1 1 B 7/24 5 1 6

請求項の数 1 1

F I  
G 0 3 F 7/004 5 2 1  
5 0 3 Z  
7/028  
G 0 3 H 1/02  
G 1 1 B 7/24 5 1 6

(全 1 0 頁)

(21) 出願番号 特願平4-172534  
(22) 出願日 平成4年 (1992) 6月30日  
(65) 公開番号 特開平6-19040  
(43) 公開日 平成6年 (1994) 1月28日  
審査請求日 平成10年 (1998) 6月15日

(73) 特許権者 000004008  
日本板硝子株式会社  
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号  
(72) 発明者 前田 浩一  
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板  
硝子株式会社内  
(72) 発明者 山本 博章  
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板  
硝子株式会社内  
(72) 発明者 滝川 章雄  
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板  
硝子株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 大野 精市

審査官 前田 佳与子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録用組成物、光記録用膜及び光記録方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) ある屈折率を有する無機物質で構成する、内部に多数の微小連通孔を有する無機物質のネットワークの膜と、

(2) 前記連通孔の中に閉じ込められている、光重合性モノマーまたはオリゴマーと光重合開始剤の混合物、からなり、前記光重合性モノマーまたはオリゴマーは、それが重合したときのポリマーが前記無機物質の屈折率とは異なる値の屈折率をもつものである光記録用膜。

【請求項 2】 前記ポリマーは前記無機物質の屈折率とは少なくとも 0.01 異なる屈折率を有する請求項 1 記載の光記録用膜。

【請求項 3】 前記混合物はさらに前記有機金属化合物のための溶媒または可塑剤を含む請求項 1 または 2 に記載の光記録用膜。

2

【請求項 4】 前記無機物質は二酸化ケイ素、チタン酸化物、ジルコニウム酸化物およびアルミニウム酸化物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の酸化物を含むものである請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の光記録用膜。

【請求項 5】

(1) 光重合性モノマーまたはオリゴマー、  
(2) 光重合開始剤、  
(3) 加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物、  
(4) 前記有機金属化合物のための溶媒、  
(5) 水、および  
(6) 前記有機金属化合物の加水分解を促進させるための触媒、  
を含み、ここにおいて、前記有機金属化合物は、加水分

解および重縮合したときに、前記光重合性モノマーまたはオリゴマーが重合したときのポリマーが有する屈折率とは異なる屈折率を有する、

光記録膜用組成物。

【請求項 6】 前記 (1) ～ (6) 成分が

(1) 成分 10 ～ 80 重量%、

(2) 成分 0.05 ～ 30 重量%、

(3) 成分 5 ～ 90 重量%、

(4) 成分 5 ～ 90 重量%、

(5) 成分 5 ～ 90 重量%、および

(6) 成分 0.05 ～ 30 重量%

含まれる請求項 5 記載の光記録用組成物。

【請求項 7】 前記有機金属化合物は、加水分解および重縮合したときに、前記光重合性モノマーまたはオリゴマーが重合したときのポリマーが有する屈折率とは少なくとも 0.01 異なる屈折率を有する請求項 5 または 6 に記載の光記録用組成物。

【請求項 8】 前記 (1) ～ (6) 成分の他に更に、前記光重合性モノマーまたはオリゴマーのための溶媒または可塑剤を含む請求項 7 記載の光記録膜用組成物。

【請求項 9】 請求項 5 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の前記光記録用組成物を基材上に塗布し、前記有機金属化合物を加水分解、重縮合させてゲル化した膜を形成した後、乾燥により溶媒 (4) を気化させて固体状の膜状体とする光記録用膜の製造方法。

【請求項 10】 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の前記光記録用膜を、可干渉性を有する輻射線によって得られる干渉縞に露光する第 1 の工程を具備する事の特徴とする光の記録方法。

【請求項 11】 前記第 1 工程に続いて、光を光記録用膜に均一に照射し、その後その光記録用膜を加熱する第 2 の工程を具備する請求項 10 記載の光の記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光記録用組成物、特に屈折率変調により干渉縞を記録する体積位相型ホログラムを好適に記録することができる光記録用組成物、光記録用膜及び該膜を用いる光記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、その記録原理から振幅型と位相型（屈折率変調型）、及びその構造から表面型と体積型、そして再生時の照明光と回折光の方向から透過型（反対方向の場合）と反射型（同方向の場合）などに分類されるホログラムが知られている。この中で、特に回折効率などの光学特性面において、体積位相型が最も優れており、得られる回折効率は透過型、反射型共に理論的に 100% となることが証明されている。従って、体積位相型ホログラムは像を記録するディスプレイホログラムだけでなく、高回折効率を利用したグレーティング、光分波、集光器及びレーザービームスキャニング素子など各

種光学素子としての応用も考えられている。特に、反射型の体積位相型ホログラムは干渉作用が強く波長選択性が顕著なため白色光で再生が可能であるので、その像の明るさと共に大いに注目を集めている。更にその強い波長選択性を利用して航空機、自動車、車両用のヘッドアップディスプレイまたはレーザー保護眼鏡などへの応用も一部実用化されている。

【0003】体積位相型のホログラム材料としては、銀塩のような写真感光材料や重クロム酸ゼラチン（DCG）が使用されてきた。銀塩材料はその感度が高いことから、また DCG は回折効率などの光学特性が優れていることから、今までは広く普及していた。

【0004】さて近年、銀塩、DCG に代わる体積位相型ホログラム材料としていわゆるフォトポリマーが注目されている。フォトポリマーは一般に光架橋型フォトポリマーと光重合型フォトポリマーに分類される。

【0005】前者の例としては特開昭 58-114029、同 58-211181 など分子内に光架橋型の官能基を有する光官能型ポリマーが挙げられる。このポリマーでは干渉縞の光強度分布に従って光架橋が進行し、架橋分布として干渉縞が記録される。従ってこの方式では、高い回折効率を得るためには後工程に現像処理を要する。

【0006】また、後者の例としては特開昭 53-15152、同 60-502125 及び特開平 2-3081、同 2-3082、3-50588 など、いわゆる光重合型モノマーとバインダーポリマーの組合せなどが挙げられる。この場合には、記録材料中に光重合型のモノマーが含有されており干渉縞露光によって形成される光強度分布により光重合型モノマーの重合が選択的に進行し、組成分布に従って干渉縞が記録される。

【0007】なお、反射型の体積位相型ホログラムの回折効率は Kogelnik により次式で定義されている。

$$\eta = \tanh^2(\pi n_1 T / \lambda_B \cos \theta_B) \quad (1)$$

ここで  $\eta$  は回折効率、 $n_1$  は屈折率変調、 $T$  は膜厚  $\lambda_B$  はブラッグ波長、 $\theta_B$  はブラッグ角である。(1) 式から分かるように回折効率を大きくするためには膜厚を厚くすること、または屈折率変調を大きくすることが必要であることが分かる。但し、膜厚を厚くすると干渉作用の増大によりバンド幅及び角度幅が狭くなるので、再生波長の広バンド幅または角度域が要求される用途においては屈折率変調を大きくすることが必要となる。逆に言えば、屈折率変調を大きくすることができれば、膜厚をより小さくすることができる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の体積位相型ホログラム記録用組成物材料はそれぞれ以下に示すような問題点を有していた。

【0009】即ち、DCG は、感光材の作製からレーザー露光までの保存性が非常に悪く、その都度調整する必



要がある。しかも干渉露光の後、現像、定着等の煩雑な湿式処理を要し、更には記録されたホログラムは耐光性、耐水性などの特性がまだ充分とは言えないという課題も有している。これらの課題はDCGの実生産面での応用に対し大きな障害となっている。

【0010】また、銀塩材料はその感度の点ではホログラム材料として十分な性能を有しているが、銀の粒子性のため高解像力、即ち高空間周波数を有する干渉縞の記録に難があること及び透過率の低下が問題であり、また位相型ホログラムにするためにブリーチングを行った場合に耐光性に問題が生じるといわれている。しかもDCGと同様に干渉露光の後、現像、定着等の重要かつ必須の煩雑な湿式処理を要する。

【0011】以上のような従来の体積位相型ホログラム材料の欠点を解消するものとして、近年、フォトポリマーが開発されつつある。フォトポリマーは一般に、未レーザー露光時の保存性が良く、粒子性を有さないため解像力も本質的に問題がない。また、耐光性、耐水性等も種々の組成の選択により改良することが可能であり記録後使用時の問題も改善されつつあるといわれている。

【0012】上述したように、光架橋型フォトポリマーを位相型ホログラムにするためには干渉露光後、DCGまたは銀塩材料と同様に煩雑な湿式処理が通常必要となる。また、光重合型フォトポリマーの場合も、特に屈折率差を大きくする場合には干渉露光後に湿式処理を行うこともある。

【0013】以上のような従来の課題、湿式の現像処理、記録後の耐光性、耐環境性などを克服したフォトポリマーとしていわゆる光重合型モノマーとバインダーポリマーの組合せが提案されており、この場合には記録材料中に光重合型のモノマーが含有されており干渉露光によって形成される光強度分布により光重合型モノマーの重合が選択的に進行し、組成分布に従って干渉縞が記録される。特に、特開平3-50588などは反射型位相ホログラムにおいて高い回折効率を得ることを意識し、高屈折率のモノマーに対し、バインダーとして従来よりも低屈折率のフッ素含有ポリマーを限定している。

【0014】但し、最近、体積位相ホログラムにおいては、透過型及び反射型に関わらず高い光学特性はさることながら、その応用用途拡大の観点から湿式処理不要などのホログラム記録のしやすさだけでなく高い耐熱性、耐環境性が望まれており、それを実現するためには従来とは抜本的に異なる新しいホログラム記録用材料の開発が期待されている。

【0015】本発明は上述の従来技術の課題を克服し、高回折効率、高解像力及び高透過率などの優れた光学特性ならびに高感度などを示し、同時に優れた耐環境性、耐久性を有する体積位相型ホログラム、特に近年その応用が注目されている反射型の体積位相型ホログラムを簡単な工程において作製することができる光記録用組成物

およびその記録方法を提供するものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、(1) 光重合性モノマーまたはオリゴマー、(2) 光重合開始剤、

(3) 加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物、(4) 前記有機金属化合物のための溶媒、(5) 水、および(6) 前記有機金属化合物の加水分解を促進させるための触媒、を含む光記録用組成物である。

【0017】本発明における光重合性モノマーとしては、分子内にアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基等の重合可能な基を少なくとも1個含有するモノマーが好適に使用することができる。その例として、テトロヒドロフルフリルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、フェニルカルビトールアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、ω-ヒドロキシヘキサノイルオキシエチルアクリレート、アクリロイルオキシエチルサクシネート、アクリロイルオキシエチルサクシネート、アクリロイルオキシエチルフタレート、フェニルアクリレート、ナフチルアクリレート、トリプロモフェニルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、トリプロモフェノキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、p-プロモベンジルアクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロキシエトキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン、イソボルニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート等の単官能性アクリレート並びにこれらの単官能性アクリレートに対応するメタクリレート類；1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、EO変成テトラプロモビスフェノールAジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、等の多官能アクリレート並びにこれらの多官能性アクリレートに対応するメタクリレート類；スチレン、p-クロロスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルアセテート、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、ビニルナフタレン、N-ビニルカルバゾール等のビニル化合物；およびジエチレングリコールビスアリルカーボネート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリリデンペンタエリスリトール、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート等のアリル化合物など（混合物を含む）が挙げられる。

【0018】本発明で使用される光重合性オリゴマーの例としては、上記光重合性モノマーのオリゴマーの他に、ウレタンアクリレートオリゴマー、エポキシアクリレートオリゴマー、エステルアクリレートオリゴマー、ポリオールポリアクリレート、変性ポリオールポリアクリレート、イソシアヌル酸骨格のポリアクリレートなど

の多官能性オリゴアクリレートやこれらのアクリレートに対応するメタクリレート類など（混合物を含む）が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0019】ポリウレタンアクリレートオリゴマーとしてはポリイソシアネートと2-ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとポリオールとの付加反応によって生成するものが例示される。ここで、ポリイソシアネートとしてはトルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。また、ポリオールとしてはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールやポリカーボネートポリオール、ポリシロキサンポリオール等が挙げられる。

【0020】本発明で使用される、加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物としては、有機ケイ素化合物、有機チタン化合物、有機ジルコニウム化合物、および有機アルミニウム化合物のうち少なくとも1種を含むものが好ましく、特にアルコキシ基を有する金属アルコキシドが好ましい。具体的にはシリコン、チタン、ジルコニウム、アルミニウムなどのメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシドなどが単体または混合物で用いられる。その例としてテトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラブトキシシランなどの有機ケイ素化合物；チタンイソプロポキシド、チタンブトキシドなどの有機チタン化合物；ジルコニウムメトキシド、ジルコニウムブトキシドなどの有機ジルコニウム化合物；アルミニウムエトキシド、アルミニウムブトキシドなどの有機アルミニウム化合物などが挙げられる。またジメチルシロキサン、アミノシラン及びシラノール末端のポリジメチルシロキサンなどの側鎖に有機部を有する化合物、あるいはビニルシラン、アクリルシラン、エポキシシランなどのように他の有機モノマーと重合可能な官能基を有する化合物で有機的に修飾しても構わない。

【0021】なお、上記金属アルコキシド以外にも金属アセチルアセトネート、酢酸塩、シュウ酸塩などのカルボン酸塩及び硝酸塩、塩化物、オキシ塩化物などの金属無機化合物を使用しても構わない。

【0022】上記有機金属化合物は溶液中で加水分解し重縮合が進むにつれてゾルから無機ネットワークが形成されゲルとなる。このゲルを高温加熱処理すると金属酸化物固体を作成することが出来る。

【0023】また本発明で用いられる、加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物を加水分解および重縮合させるために、溶媒、水、および前記加水分解を促進させるための触媒が必要である。この金属有機化合物を溶解すべき溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類が最も好

ましい。また上記触媒としては、塩酸、酢酸、硫酸、硝酸などの酸およびアンモニアなどの塩基が使用される。

【0024】前述の光重合性モノマーまたはオリゴマーは、それが重合した時のポリマーの屈折率が上記有機金属化合物が加水分解、縮合反応して得られた屈折率と異なること、そしてこの屈折率の差は大きいほど好ましい。好ましくは両者の差が少なくとも0.01であることが必要であり、そのような屈折率の差が生じるように光重合性モノマーまたはオリゴマーと有機金属化合物の組合せを選ぶ必要がある。この屈折率の差の大きな、例えば0.03以上の組合せを選べば体積位相型ホログラムに重要な大きな屈折率変調を得ることができる。従って、例えば無機ネットワークが低屈折率のSiO<sub>2</sub>から形成されていれば、光重合性モノマーとしては高屈折率のモノマーを使用する。一方、高屈折率のTiO<sub>2</sub>から形成されていれば、光重合性モノマーとしては相対的に低屈折率のモノマーを使用することが肝要である。好ましい上記の組合せの具体的な例としては、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート（重合した時のポリマーの屈折率=1.555）とテトラエトキシシラン（加水分解、縮合反応し最終的に高密度化して得られた屈折率=1.46）、トリメチロールプロパントリアクリレート（屈折率=1.519）とチタンプロポキシド（屈折率=2.40）などが挙げられる。

【0025】前述の光重合性モノマーまたはオリゴマーを効率よく重合させるために、これに光重合開始剤を添加しておく必要がある。本発明の光重合開始剤としては以下に示す化合物が挙げられる。例えば、2,3-ボルナンジオン（カンファーキノン）2,2,5,5-テトラメチルテトラヒドロ-3,4-フラン酸（イミダゾールトリオン）などの環状シス- $\alpha$ -ジカルボニル化合物、3,3',4,4'-テトラ-（*t*-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン、ジアセチル、ベンジル、ミヒラーズケトン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどのケトン類、ベンゾイルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシドなどの過酸化物、アリルジアゾニウム塩などのアゾ化合物、*N*-フェニルグリシンなどの芳香族カルボン酸、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントンなどのキサンテン類、ジアリルヨードニウム塩、トリアリルスルホニウム塩、トリフェニルアルキルほう酸塩、鉄アレン錯体、ビスイミダゾール類、ポリハロゲン化合物、フェニルイソキサゾロン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタールなど（混合物を含む）が挙げられる。更には助剤として、アミン類、チオール類、*p*-トルエンスルホン酸なども挙げられる。

【0026】本発明の光記録用組成物は主成分で表わして、

9

光重合性モノマーまたはオリゴマーの合計  
光重合開始剤  
前記有機金属化合物  
前記有機金属化合物のための溶媒  
水  
前記触媒

10

10～80重量%、  
0.05～30重量%、  
5～90重量%、  
5～90重量%、  
5～90重量%、および  
0.05～30重量%

を含有していることが好ましい。上記光重合性モノマーまたはオリゴマーの合計が10重量%未満では、または80重量%以上では高い回折効率が得られ難くなる。同様に上記有機金属化合物が5重量%未満または90重量%を超えると高い回折効率が得られない。

【0027】この組成物は必要に応じてそれぞれ光増感剤を0.01～10重量%、可塑剤を0.01～10重量%を含有させることができる。

【0028】使用する光重合性モノマーまたはオリゴマーが固体であるかまたは高粘性を有する場合には、それを溶解するための溶媒が必要である。ただし光重合性モノマーまたはオリゴマーが先に述べた有機金属化合物のための溶媒に溶解する場合、例えばイソプロピルアルコールはテトラエトキシシラン（加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物）の溶媒であると共に、2-ヒドロキシ-3-フェノキシヘキシルアクリレート（固体の光重合性モノマー）の溶媒でもあるので、前記有機金属化合物のための溶媒であるイソプロピルアルコールは光重合性モノマーまたはオリゴマーのための溶媒を兼用することができる。

【0029】また、加水分解および縮合反応可能な有機金属化合物、例えばシリコン系化合物としてジメチルシロキサン、アミノシラン、及びシラノール末端のポリジメチルシロキサン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グルシロキシプロピルトリエトキシシランにより無機ネットワークを有機修飾して有機無機複合体としても構わない。すなわち上記化合物のうち例えばジメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサンを、上記加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物、例えばテトラエトキシシランと組み合わせ、シロキサン無機ネットワーク中に有機基を導入しフレキシビリティを付与させ光記録膜の持つ脆さを和らげることもできる。

【0030】本発明の光記録用組成物に可塑剤を添加することができる。可塑剤は光記録用組成物中の光重合型モノマー（またはオリゴマー）に可塑性を付与するためのものであり、可塑剤の例として、トリエチレングリコールジカプリレート、トリエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジプロピオネート、グリセリルトリブチレート、テトラエチレングリコールジヘプタノエート、ジエチルアセバート、ジエチルセバケート、トリブチルフォスフェートなどを挙げることができる。

【0031】更に、本発明の光記録用組成物に色素のよ

うな増感剤を添加することができる。使用される色素などとしては以下に示す化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。例えば、メチレンブルー、アクリジンオレンジ、チオフラビン、ケトクマリン、エリスロシンC、エオシンY、メロシアニン、フタロシアニン、ポルフィリンなど（混合物を含む）の可視光域に吸光を持つ化合物である。

【0032】また、本発明の光記録用組成物に対し、上記成分に加えてレベリング剤その他の添加剤を追加することも実際に光記録用フィルムとして提供する場合には非常に有用である。

【0033】次に本発明の原理について述べる。

【0034】溶媒、水、および触媒である酸または塩基を一定量含む有機金属化合物溶液中に、光重合開始剤、および必要に応じて光増感剤、可塑剤などの添加剤を含有した光重合性モノマーまたはオリゴマーを加え、攪拌、混合する。均一に混合された溶液は基板の上に種々の方法でコーティングされ膜状体を得られる。この段階では粘性液体からなる膜状体であるが、コーティングの後に時間が経過するにつれ、有機金属化合物の加水分解、重縮合が進行し無機ネットワークが形成され、ソルからゲルに変化する。更に、強制乾燥または自然乾燥を進めることによって、無機ネットワーク中に含まれていた溶媒、水等の揮発成分が蒸発していき、結果として固体状の光記録用フィルム（膜状体）が得られる。この過程において、無機ネットワークに互いに連通したポア

（空隙）が形成されるが、本発明においては同時に液体状の光重合性モノマーまたはオリゴマーが存在しているので、これらによってポアは順次満たされ、このためゾルゲル法において通常発生する大きなネットワークの収縮は実質的に発生しない。最終的には膜状体全体にわたって形成されている無機ネットワーク中に光重合性モノマーまたはオリゴマーが分布していることになる。この状態のフィルムに均一な光を照射して光重合してモノマーまたはオリゴマーを重合させたフィルムの比表面積をBET法で測定したが、比表面積は実質的にゼロであった。なお、光重合性モノマーまたはオリゴマーモノマーの入っていない組成物を用いて同様に膜を作りこれを比較例として測定したが、この場合は420m<sup>2</sup>/gであったので、本発明により作られた無機ネットワークの実質的にゾルゲル反応中に形成されたポアは殆どすべて光重合性モノマーまたはオリゴマーで満たされていることを示している。

【0035】また、本発明においては、上記ポアを満た

す有機部分の領域が波長オーダーより大きくならないように設定すると、両者の屈折率が異なっても散乱は少なく、実質的に透明となる。

【0036】製造された当初の光記録用フィルム中では、光重合性モノマーまたはオリゴマーはフィルム全体に形成された無機ネットワーク中に均一に保持されているが、光記録をおこなうためにレーザーなどの二光束干渉露光によって形成された干渉縞の露光による光記録用フィルム内部での光強度分布により選択的に重合が開始される。すなわち光強度が強い部分で重合が始まりそれ

つれモノマーが消費されるので、隣接した光強度が弱い部分から光強度が強い部分にモノマーが供給され更に重合が促進される。この際に、もともと光強度が強い部分に存在していた無機ネットワークの一部分は、光強度が弱い部分から供給されたモノマーにより体積が大きくなった重合体により押し出されて、光強度が弱い隣接部分に移動またはシフトすることとなり、最終的には光強度が強い部分である、光重合性モノマー（またはオリゴマー）が重合したポリマーリッチ領域と、それとは逆に光強度が弱い部分である、相対的に無機ネットワークリッ

チ領域とに区分され、その両領域の間に大きな組成差が生じるものと考えられる。この時に光重合性モノマー（またはオリゴマー）が重合したポリマーの屈折率 $N_p$ と無機ネットワークの屈折率 $N_m$ （前記有機金属化合物が、加水分解および重縮合してできた無機物質が有する屈折率）との差が大きければ大きいほど、組成差に見合っ

て大きな屈折率差をつけることが可能になる。

【0037】本発明における光記録材料は、従来の溶剤可溶性の熱可塑性重合体バインダーを利用した光重合型フォトリソタイプのものに比べて次に述べるような長所を有している。

【0038】第一には屈折率変調の増大が挙げられる。有機バインダーの場合はポリマーの屈折率に限界があり、実際上の使用条件を考えると1.6台が限界かとも思われる。これに対し無機ネットワークの場合には例えば、チタニア、ジルコニアなどを利用して高密度化した場合には2.2～2.4といった非常に高い屈折率も得られるので、更に大きな屈折率差を有する光記録材料も得られる。勿論、逆に屈折率1.46のシリカと高屈折率モノマーの組合せでも構わない。

【0039】第二には最終的に得られる本発明の光記録用膜または光記録膜は非常にミクロな有機無機複合体構造から成っているため、全ポリマータイプの従来品と比較して高い耐熱性、耐環境性、機械的特性などが得られる。また、無機ネットワークがシリカの場合にはシラノール結合によりガラス基板との接着性が向上する。

【0040】実際に光記録をする際には、微細な間隔を有する干渉縞を記録するので、露光光学系全体を防振台上に載せ振動、空気の揺らぎなどに細心の注意をして、かつ光記録用膜自体が干渉縞記録の過程で移動しないよ

うに注意する必要がある。

【0041】本発明においては前述のように、前記光記録用組成物液状体を基材上に塗布し、有機金属化合物が加水分解、縮合反応することによりゲル化した後、乾燥により溶剤などを気化させて固体状膜状体とする。この時、無機ネットワークは、固体状を保っているため、干渉縞記録の過程で基材に対して相対移動するおそれはない。また、固体状であるため、記録光の光学特性に重大な影響を与える膜厚を正確に規定することができ、また、実際上の取扱い性も向上する。

【0042】本発明において、無機ネットワークを使用することにより、光材料の干渉縞記録時の重合収縮を極力低減することができ、干渉縞を忠実に記録することができるという効果を奏する。即ち、本発明の光記録用組成物は基本的には光重合型の材料に属するため、干渉縞記録前後に重合収縮を必ず伴う。この重合収縮が大きければ、やはり干渉縞を忠実に記録することが困難であり、光の光学特性、特に回折効率、再生波長などに重大な悪影響を及ぼすので、できる限り重合収縮率を小さくする必要があります。特に反射型の体積位相型光記録においては透過型の記録と比較して非常に細かい干渉縞の記録が要求されるため、露光中の記録材料の収縮などは極力避けなければならない。上記光重合性モノマー（またはオリゴマー）の選択的重合により作られる屈折率差もその細かい干渉縞に対して忠実に記録されていなければ、位相型ホログラム、特に反射型ホログラムで回折効率、再生波長の半値幅などを理論値近く得ることはできない。

【0043】本発明においては、有機金属化合物溶液からゾルゲル法を利用して得られた無機ネットワークを使用することにより、バインダーを用いたホログラム記録用フォトリソタイプと同様にホログラム材料の干渉縞記録時の重合収縮を極力低減することができ、干渉縞を忠実に記録することができる。従って、ホログラムの重要な光学特性、回折効率、再生波長の半値幅などをほぼ理論値通りに得ることが可能となった。この効果は非常に細かい干渉縞記録を要求される反射型ホログラムにおいて、特に顕著な効果をもたらす。

【0044】ホログラム記録膜中にはある程度溶媒が残存することが好ましい。溶媒が完全に消失してしまうとレーザー露光して得られる光記録膜の回折効率はかなり低くなってしまふ。この理由は、光記録用フィルム内部での光強度分布により選択的に重合が開始され隣接した光強度が弱い部分から光強度が強い部分へ供給移動されるべきモノマーの粘性が高くなってその供給が不十分となるためではないかと考えられる。従ってこのような相分離が所望量行われるためにはある程度の溶媒の存在が必要である。ただし、高沸点の可塑剤を光記録用組成物中に予め添加しておけば溶媒同様に相分離に対して潤滑的な効果を示し、溶媒がほぼ完全に消失するような減

庄乾燥を行っても、可塑剤は残存するので高い回折効率を有する光記録膜が得られる。

【0045】次に本発明の光記録用組成物を用いて光を記録する方法を説明する。光記録材料を調製するには、ゾルゲル出発溶液、即ち、水、溶媒、触媒となる酸、塩基を含む有機金属化合物溶液中に光重合性オリゴマー、モノマー、光重合開始剤、光増感剤を溶解するのであるが、必要であれば、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、トルエン、ジオキサン、クロロホルム、ジクロロメタン、メチレンクロライド、テトラヒドロフランその他の溶媒（これらの混合物を含む）が用いられる。これらの溶剤の使用量は通常、光記録用組成物の主成分100重量部（溶剤を除く）に対して、10～1000重量部である。

【0046】その後、上記のような組成比で他の本発明の光記録用組成物を添加した後、この液状物をガラス板、樹脂フィルムなどの平滑な表面上に種々の塗布方法を用いてコーティングを行う。コーティング方法としてはスピコート、ディップコート、フローコート（カーテンコート）など以外に、ドクターブレード、アプリケーションターを用いた方法など種々の方法が適用できる。

【0047】その後、室温または加温状態、必要であれば更に減圧状態の下で、ゾルゲル出発溶液中に含まれた溶剤または光重合性オリゴマーまたはモノマーを溶解するときに使用した溶剤を上記感光材料の塗膜の中から蒸発、除去されると、ゾルゲル法により形成された無機ネットワーク中に光重合性オリゴマー、モノマー、光重合開始剤、光増感剤などが取り込まれた固体状の光記録用フィルムが平滑な表面上に被覆された状態で得られる。光記録用フィルム膜の乾燥後厚みは通常1～50μmである。その後、得られた光記録用フィルムの表面上に、次工程で露光する可干渉性を有する輻射線に対し透明な樹脂フィルムまたはガラス板を適当な方法を用いてカバーする。これは本組成物がラジカル重合で重合が進行するため酸素による重合阻害作用を防止するためと、塵埃、異物などの付着を防止するためである。

【0048】次に上記のカバーされた光記録用フィルムを、可干渉性を有する輻射線によって得られる干渉縞に露光させる。この工程（第1工程）は、一般的には可干渉性の光源としてレーザー光源を使用する公知の方法が用いられる。干渉露光の方法としては従来の光露光光学系を使用して実施することができる。通常、この方法は二光束干渉露光法と呼ばれている。レーザー発振器から発振するレーザー光を、ビームスプリッター、ビームエキスパンダー、コリメーターレンズ等を用いて、2つの平行光あるいは拡散光に分けられる。そしてその一方の光束を参照光として光記録材料に入射させる。他方の光束は例えば物体像を記録する場合はその物体に照射され、そこからの反射光を物体光として光記録材料に入射される。このとき参照光と物体光が干渉縞を形成し、その干

渉縞がホログラム記録材料に記録されるのである。尚、両方の光束が同一の方向から照射されるように配置した場合には透過型ホログラムが記録され、反対の方向から照射されるように配置した場合には反射型ホログラムが記録される。干渉縞を露光させるための可干渉性を有する輻射線の照射時間はその輻射線の強度、記録面積その他によって異なるが、通常0.1秒～30分であり、全露光量が0.1～1000mJ/cm<sup>2</sup>になるように露光される。

【0049】本発明において、上記ホログラム記録用組成物を可干渉性を有する輻射線によって得られる干渉縞に露出する第1の工程だけでホログラムを記録することができる。しかし上記第1の工程の次に、第1の工程で該光用記録材料中に残存する未重合の光重合性オリゴマー、モノマーの重合を完結し、そして未反応の光重合開始剤及び色素などの光増感剤を失活する第2の工程を経る事が好ましい。

【0050】この工程は、干渉露光後の光記録用組成物に対し重合または反応しうる波長を含む均一な光照射を行なうことにより行なうことができる。この均一光照射によって光材料中の未重合オリゴマー、モノマーの重合が促進され、第1の工程のみの場合に比して屈折率差が増加するので、特に反射型ホログラムの場合は前記

(1) 式の理論式から明らかなように記録ホログラムの回折効率が増大するので好ましい。更に、第2の工程により、光重合開始剤および光増感剤を不活性にすることもでき、これにより記録フィルムの耐久性即ち、耐熱性、耐湿性なども向上する。この第2の工程の光照射は全露光量が通常約10～10000mJ/cm<sup>2</sup>になるように行なわれる。

【0051】また、第2の工程として、上記の均一な光照射の代わりに、または上記均一な光照射について、干渉露光後の光記録用組成物膜に対し60℃以上の加熱処理を行なってもよい。この加熱処理によって相分離が促進されて光記録材料中の未重合オリゴマー、モノマーの重合が完結され屈折率差が増加した上に固定化され、また溶媒が気化されるので、上述したように記録光の回折効率は更に増大し、かつ記録フィルムの耐久性即ち、耐熱性、耐湿性なども向上する。上記加熱条件は通常60～200℃で1分～4時間である。

【0052】

【発明の効果】本発明によるホログラム記録用組成物に本発明の記録方法を適用すれば、干渉露光後の煩雑な湿式処理を必要とせず、簡便な乾式の後処理だけにより低膜厚で高回折効率、高解像力及び高透過率などの優れた光学特性そして優れた耐光性、耐熱性、耐環境性などを示す体積位相型ホログラムを得ることができる。特に、本発明の光記録用組成物及びその記録方法は近年その応用が注目されている反射型の体積位相型ホログラムを記録する際に有用である。

【0053】更に本発明によれば、屈折率変調を大きくすることができるので、高回折効率と再生波長の広バンド幅を同時に実現することができ、かつ記録後に干涉縞の層間隔を、例えば有機溶剤を用いて記録膜を膨潤させることにより拡大して不均一構造にすれば、再生波長の長波長化および再生波長のバンド巾拡大が可能であるので、熱線反射膜として建築、車両用窓としても有用である。

【0054】

【実施例】以下、この発明の実施例を挙げて説明するが 10 本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0055】尚、以下に示す実施例においては材料のポテンシャルを簡便に把握することが出来るように図1及び図2に示す露光光学系を用い、透過型及び反射型ホログラム（回折格子）を作製した。 \*

<以下に示す化合物の説明>

TEOS : テトラエトキシシラン

PDMS : ポリジメチルシロキサン

THF : テトラヒドロフラン

i-PA : イソプロピルアルコール

HCl : 12N塩酸

Ti(PO)<sub>4</sub>: チタン酸イソプロピル

M5700: 2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート

TMPTA: トリメチロールプロパントリアクリレート

TMPTA-E06: TMPTAのエチレンオキサイド6ユニット付加物

BPhA : トリプロモフェニルアクリレート

POA : フェノキシエチルアクリレート

BTTB : 3, 3', 4, 4'-テトラ- (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン (日本油脂製、純度50%)

KCD : 3, 3'-カルボニルビス (7-ジエチルアミノクマリン) (日本感光色素研究所製)

#### 実施例 1

まず最初に有機金属化合物溶液を以下の条件で調製した。

<溶液 1>

TEOS :	45 g
PDMS :	5 g
THF	10 c c
i-PA	15 c c

<溶液 2>

i-PA	20 c c
H <sub>2</sub> O	7.8 c c

<溶液 3>

TMPTA-E06	4.75 g
TMPTA	0.25 g
BTTB	1.00 g

\* 【0056】図1は透過型ホログラム（回折格子）を記録する光学系を示している。アルゴンイオンレーザー1は総合出力；4W、波長；514.5nmである。2はシャッター、3はスペイシャルフィルター、4はコリメーターレンズ、5はビームスプリッター、6、6'はミラー、7は記録材料である。この場合、生成される干涉縞の空間周波数（縞間隔）は記録材7に対する光束の入射角θにより変化する。

【0057】また、図2は反射型ホログラム（回折格子）を記録する光学系を示している。この場合はホログラム記録材料の7の裏にミラー9を設置し、コリメーターレンズ4により得られた平行光束とミラーにより反射された反射光により形成される干涉縞を記録する。この時、基板ガラスと裏に設置するミラーの間には屈折率調整液（キシレン）8を用いた。

※HCl

3.6 c c

溶液1、溶液2を別途調製、攪拌した後、ゾルゲル反応（加水分解、重縮合）の触媒である溶液2を溶液1に攪拌しつつ滴下して加え均一な溶液を得た。その後、この溶液を80℃で30分間還流して、均一な有機金属化合物溶液（出発溶液）を得た。

【0058】次に以下の組成の光重合開始剤、色素を含む光重合モノマー組成物の溶液3を上記出発溶液に対して重量比で20、25、33重量%導入し、攪拌混合後に均一な溶液状態のホログラム記録組成物を3種類得た。なお、BTTB、ケトクマリン系色素は塩化メチレン、メタノールに溶解された後、光重合モノマーに予め導入され均一なモノマー溶液となっていた。



17  
 ケトクマリン系色素  
 塩化メチレン/メタノール (=95/5重量%)

18  
 0. 0 5 g  
 2. 0 0 g

最終的に得られた 3 種類の組成物を、暗室用ランプ下で混合後、300×150×2mmのガラス基板上にアプリケーションを用いてコーティングし、約10時間静置して溶媒（塩化メチレン、およびメタノール）を十分に揮発させ、厚みが約10μmの感光層を得た。その後、厚み100μmのポリエチレンテレフタレートのカバーフィルムを上記感光層の上に付着させ、60×60mmの大きさに切断し、ガラス基板-感光層-ポリエチレンテレフタレートフィルムの積層体からなる感光材（光記録膜）を得た。

【0059】次に図1に示すような光学系においてアルゴンイオンレーザー1から発振した514.5nmの光をコリメーターレンズ4及びビームスプリッター5により二光束の平行光に分け上記の感光材（ガラス基板-感光層-ポリエチレンテレフタレートフィルムの積層体）に対して、角度θで入射させ露光した。なお角度θの値は、それぞれ5°、14°、42°であった。

【0060】干渉露光の後、感光材を30Wの蛍光灯を用いて3cmの距離から約20分全面露光及び100℃で2時間加熱処理を行い、未重合オリゴマー、モノマーの重合を完結させ固定化した。

【0061】以上のようにして200、500、1300本/mmの空間周波数を有する干渉縞を用いて透過型ホログラム（回折格子）を3種類の記録材料各々に記録したところ、いずれの場合も良好に記録された。中でもモノマー組成物を25wt%導入した系では特に明るい回折光が観察された。尚、露光感度はいずれの組成共に30-50mJ/cm<sup>2</sup>であり、高い感度を示した。

【0062】この透過型ホログラムにレーザービームを入射させたところ、各々のホログラムとも理論通りに回折光が観察され、特にブラッグ回折を明白に示す1000本/mmの空間周波数を有する透過型ホログラムの場合には明るい1次回折光が観察された。この時の回折効率は、25wt%モノマーを導入した系については約35%であった。

#### 【0063】実施例2

実施例1に示す有機金属化合物溶液からなる出発溶液に対し、以下の組成の光重合開始剤、色素を含む光重合モノマー組成物、溶液4を上記出発溶液に対して重量比で20、25、33wt%導入し、攪拌混合後に均一な溶液状態のホログラム記録組成物を3種類得た。

<溶液4>

M5700	4.75g
TMPTA	0.25g
BTTB (日本油脂製、純度50%)	1.00g
ケトクマリン系色素	0.05g

塩化メチレン/メタノール=95/5wt% 2.00g

最終的に得られた組成物を、実施例1と同様にして約8μmの膜厚の感光フィルムとして作製し、200、500、1000本/mmの空間周波数を有する透過型ホログラム（回折格子）を3種類の記録材料中に各々に記録したところ、実施例1の場合と同様にいずれの場合も良好に記録された。

【0064】この透過型ホログラムにレーザービームを入射させたところ、各々のホログラムとも理論通りに明るい回折光が観察され、特にブラッグ回折を明白に示す1000本/mmも透過型ホログラムの場合には非常に明るい1次回折光が観察された。

【0065】回折光の明るさは実施例1以上であったが、これは用いた光重合モノマーの屈折率がより高く、そのためより大きな屈折率変調が得られたためと考えられる。尚、本実施例で得られた透過型回折格子を300℃で2時間、加熱処理しても回折格子の機能は失われず、高い耐熱性を示した。比較例として、全有機組成のホログラムも同時に処理したが、こちらにおいては回折格子の機能は完全に消失していた。

#### 【0066】実施例3

実施例2で得られた記録フィルムを用いて、本実施例では反射型ホログラムの記録を試みた。露光方法は図2に示す通りである。即ち、上記の感光材（ガラス基板-感光層-ポリエチレンテレフタレートフィルムの積層体）の裏に屈折率調整液（キシレン）8を介してミラー9を設置し、コリメーターレンズ4により得られた平行光束とミラーにより反射された反射光により形成される干渉縞を記録した。

【0067】上記干渉露光後、全面露光、加熱処理を行ったが、回折効率は各工程毎に増加し、200℃加熱処理後に最大43%の値が得られた。この結果を以下の表に示す。なお、この時に要した露光感度も30-50mJ/cm<sup>2</sup>と高い感度であった。

各工程	回折効率 (%)
干渉露光後	10.0
全面露光後	21.1
加熱処理	
100°C-2hr	25.9
200°C-2hr	43.0

#### 実施例4

以下の条件で有機金属化合物溶液を調整した。

<溶液5>

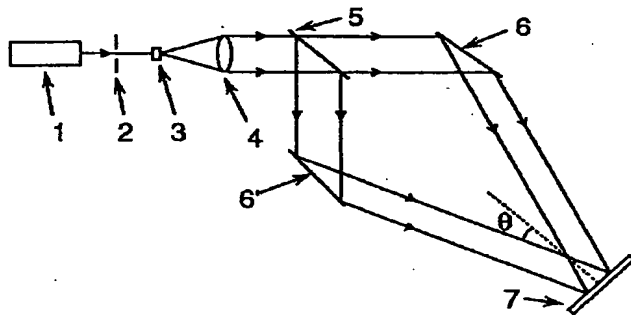
Ti (OPr) 4 :	20 g
i - PA	20 c c
<溶液 6>	
i - PA	40 c c
H <sub>2</sub> O	0.5 c c
HCl	2 c c

溶液 5、溶液 6 を別途攪拌した後、ゾルゲル反応（加水分解、重縮合）の触媒である溶液 6 を溶液 5 に攪拌しつつ滴下して加え均一な溶液を得た。チタンのアルコキシドは非常に加水分解を受け易いので、この場合は還留せずに出発溶液を得た。

【0068】この出発溶液に以下の組成の光重合開始剤、色素を含む光重合モノマー組成物を出発溶液に対して重量比で 1/2 導入した。攪拌混合後には完全に溶解した均一な溶液が得られた。尚、BTB、ケトクマリン系色素は塩化メチレン、メタノールに溶解された後、光重合モノマーに予め導入され均一なモノマー溶液となっていた。

M5700	3 g
BTB (日本油脂)	0.4 g
ケトクマリン系色素	0.01 g

【図 1】



塩化メチレン	1.5 g
メタノール	0.5 g

最終的に得られた組成物を、実施例 1 と同様な方法で露光し透過型回折格子を作製した。この場合、空間周波数 1000 本/mm の場合に、全面露光後で約 35 % の回折効率が得られ、更に 100℃、1 時間の加熱処理の後では約 40 % の回折効率が得られた。

【図面の簡単な説明】

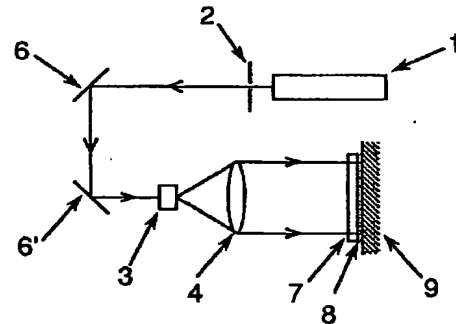
【図 1】本発明の実施例として、透過型ホログラム（回折格子）を記録する場合に用いられる光学系の一例である。

【図 2】本発明の他の実施例として、反射型ホログラム（回折格子）を記録する場合に用いられる光学系の一例である。

【符号の説明】

- 1.. レーザー発振器、
- 2.. シャッター、
- 3.. スペシャルフィルター、
- 4.. コリメーターレンズ、
- 5.. ビームスプリッター、
- 7.. ホログラム記録材料、
- 8.. 屈折率調整液（キシレン）、
- 9.. ミラー

【図 2】



フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 昭53-111719 (JP, A)  
 特開 昭60-258580 (JP, A)  
 特開 昭63-311344 (JP, A)  
 特開 平3-278082 (JP, A)

(58) 調査した分野 (Int. Cl. <sup>6</sup>, DB 名)  
 G03F 7/004  
 G03F 7/028  
 G03H 1/02  
 G11B 7/24 516